

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-055822

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/10

(21)Application number : 08-209571

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.08.1996

(72)Inventor : ARAI JUICHI

ITO YUTAKA

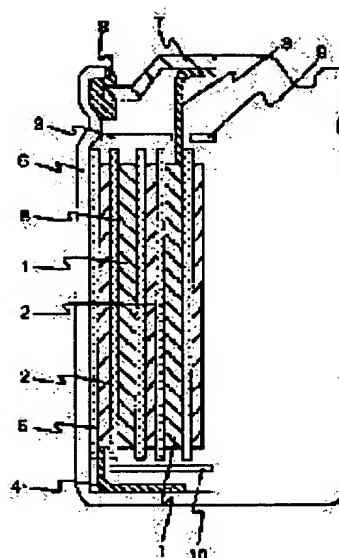
NISHIMURA KATSUNORI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND POWER SOURCE DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the chemical stability of electrolyte, and to improve the battery characteristic by using the non-aqueous solvent, which does not have an ignition point nor a firing point and which is formed of single or plural mixture liquid phase composition selected in the liquid having the specified boiling point and firing point.

**SOLUTION:** A positive electrode lead terminal 3 made of aluminium and a negative electrode lead terminal 4 made of nickel are connected to a positive electrode 1 and a negative electrode 2 so as to collect electricity. The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are laminated each other with a separator 5 of micro porous film made of polypropylene and provided between each electrode, and wound multiple times so as to form a spiral electrode body. This electrode body is housed in a battery container 6, which is made of iron and which is plated with nickel, and the negative electrode lead terminal 4 is connected to an inner bottom part of the battery container 6 by spot welding, and the positive electrode lead terminal 3 is connected to a battery sealing plate 7. As the non-aqueous solvent, 2-acetylbutyrolactone is used, and LiPF<sub>6</sub> is dissolved at 1mol/l in the solution, in which ethylenecarbonate is added at 40weight%, so as to obtain the organic electrolyte.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the negative electrode which consists of the carbon material which \*\*\*\*(ed) the metal which forms the carbon material which can occlusion emit a lithium metal or a lithium or a lithium, and an alloy, the positive electrode which consists of the transition-metals multiple oxide of a lithium, and a separator -- and In the lithium rechargeable battery constituted by the organic electrolytic solution which consists of lithium salt and a non-aqueous solvent The lithium rechargeable battery to which the aforementioned non-aqueous solvent does not have the ignition point and the flash point, and the boiling point is characterized by being the single liquid with which the liquid or the flash point, and the boiling point of 100 degrees C or more are chosen from liquids 100 degrees C or more, or 2-5 kinds of mixed liquor constituents.

[Claim 2] It sets to the lithium rechargeable battery constituted by the organic electrolytic solution which consists of the negative electrode which consists of the carbon material which \*\*\*\*(ed) the metal which forms the carbon material which can occlusion emit a lithium metal or a lithium or a lithium, and an alloy, the positive electrode which consists of the transition-metals multiple oxide of a lithium, a separator, and lithium salt and a non-aqueous solvent, and at least one of the aforementioned non-aqueous solvents is 3.5. Lithium rechargeable battery characterized by having the dipole moment acquired from the theoretical-chemistry calculation more than a debye.

[Claim 3] The lithium rechargeable battery characterized by constituting the organic electrolytic solution with a noncombustible or the fire-resistant matter in the lithium rechargeable battery constituted by the organic electrolytic solution which consists of the negative electrode which consists of the carbon material which \*\*\*\*(ed) the metal which forms the carbon material which can occlusion emit a lithium metal or a lithium, a lithium, and an alloy, the positive electrode which consists of the transition-metals multiple oxide of a lithium, a separator, and lithium salt and a non-aqueous solvent.

[Claim 4] Single or the lithium rechargeable battery characterized by being two to five sorts of mixed liquor constituents as which the boiling point was chosen as out of the liquid 100 degrees C or more, and the flash point and the boiling point were chosen for the non-aqueous solvent which constitutes the organic electrolytic solution in a claim 3 out of the liquid 100 degrees C or more without the ignition point and the flash point.

[Claim 5] claims 3 and 4 -- setting -- the organic electrolytic solution -- ordinary temperature -- solid incombustibility or the ignition point -- not having -- and the flash point -- one to three of an organic compound 100 degrees C or more sorts -- a subconstituent -- carrying out -- 10 to 50 percentage-by-weight \*\*\*\* -- the lithium rechargeable battery characterized by things

[Claim 6] The lithium rechargeable battery to which the lithium salt which constitutes the organic electrolytic solution is characterized by pyrolysis temperature being a lithium compound 100 degrees C or more without the ignition point and the flash point in a claim 3.

[Claim 7] At least one compound is 3.5 among the non-aqueous solvent which constitutes the organic electrolytic solution in claims 3 and 4, or a subconstituent. Lithium rechargeable battery characterized by having the dipole moment acquired from the theoretical-chemistry calculation more than a debye.

[Claim 8] The power unit which is characterized by the bird clapper from the control circuit

containing the group cell to which has two or more lithium rechargeable batteries according to claim 3, and they connected this cell in series or in parallel, and IC which controls the charge-and-discharge conditions and in which repeat charge and discharge are possible.

[Claim 9] One as which the interior of a group cell package was chosen from nitrogen, helium, an argon, neon, the krypton, the xenon, and the carbon dioxide in the power unit according to claim 8, two or more inert gas, a noncombustible non-aqueous solvent, or the power unit characterized by liquefied or being filled with the macromolecule of the shape of a gel or a solid, and sealing this package.

[Claim 10] The power unit characterized by the connector which can remove a control circuit and a group battery module connecting in the power unit of a claim 8 and nine publications.

[Claim 11] The power unit characterized by the end-connection child of a system being a connector type or a plug socket type in the power unit of claims 8 and 9 and ten publications.

[Claim 12] The power unit characterized by being contained by the strong container made from concrete with which a power unit according to claim 8 to 11 is equal to laying under the ground less than 3m below ground, or the container made from stainless steel.

[Claim 13] The power unit characterized by carrying out sealing covering of the package of a power unit according to claim 8 to 11 with a polyimide film or a resin hardened material with a thickness of 50 micrometers or more.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to improvement of the organic electrolytic solution which improves the safety and cell performance of a lithium rechargeable battery especially, and the structure of a power unit with respect to the power unit which used a lithium rechargeable battery and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] A lithium rechargeable battery has a high energy density per a weight and capacity, and since it is a high voltage, the part has resulted in the practical use stage as a power source of the night power storage equipment for the use with power repeatedly efficient as an usable power supply of portable electrical-and-electric-equipment products, such as a mobile communications object and a laptop computer, or an electric vehicle.

[0003] as the positive active material which realizes high-energy density of a lithium rechargeable battery --  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiFeO}_2$  etc. -- the multiple oxide of a lithium is mentioned The carbon material which can emit [ occlusion and ] a lithium metal, a lithium alloy, and a lithium is used for the negative electrode. When a lithium metal and a lithium alloy are used for a negative electrode, the DIN drama id of arborescence generates on an electrode front face by the electrocrystallization of a lithium ion, and if this penetrates a separator and arrives at a positive electrode, the short circuit in a cell will be caused, and it will generate heat, and will lead to serious accident, such as ignition. In the case where a carbon material, especially graphite are used, since a lithium ion performs charge and discharge intercalation and by carrying out a deca rate between the layers of graphite, it serves as effective solution of the above-mentioned problem in a metal or an alloy. However, if charge potential is set up more than 4V and it charges by the high current more than 1C (coulomb), the lithium ion of the amount exceeding the speed of an intercalation will arrive at a negative-electrode front face, and the DIN drama id will be too formed in a negative-electrode front face. Furthermore, by this cell, since operating potential is high, an organic non-aqueous solvent is used. the [ of the 4th kind of a dangerous-substance partition according to the dangerous thief tightness method as an organic non-aqueous solvent mixed by JP,5-13088,A and JP,5-182689,A in order to improve an electric discharge property and a low-temperature property / the 1st or ] -- the inflammable organic high non-aqueous solvent specified to be 2 petroleum is contained That is, the organic electrolytic solution itself which constitutes this cell has connoted the danger of ignition.

[0004] As a means to avoid such risk, the protection feature and the protection network are included in the lithium rechargeable battery. For example, in a cell, a current breaker style, a separator shutdown, the relief valve at the time of internal pressure elevation, etc. possess, and the control circuit for overcharge and overdischarge prevention, or an overcurrent protection (mounting substrate module with IC, resistance, a capacitor, etc.) is prepared in the cell package.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Establishing the above-mentioned safe mechanism raises the price of a lithium rechargeable battery, and since excessive circuit resistance is added to the exterior of this high cell of internal impedanc , the substantial cell performance of an

utilization time falls. Moreover, in order to perform charge of a lithium rechargeable battery by the constant current and the constant voltage, a full charge is judged on voltage. In order to secure safe reliability, more margins of final voltage had to be set up, and charge of maximum capacity is barred. In order to secure the safety of a lithium rechargeable battery, the cell performance which a lithium rechargeable battery originally has cannot fully be used.

[0006] moreover, an electric vehicle and home use -- when applying to power storage equipment on site, a lithium rechargeable battery is large-capacity-sized, or many cells are used as a group cell. Raising the safety of the organic non-aqueous solvent used for a cell and lithium salt, the structure of a still safer power unit, and establishment of the installation method have been an important technical problem from the above situation in development of a lithium rechargeable battery.

[0007] The purposes of this invention are the component of a lithium rechargeable battery, improving the safety of the organic electrolytic solution especially, and offering the high lithium rechargeable battery and high power unit of safety by improving the structure and the installation method of a power unit further.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention is solvable with the means shown below. first, the component of a lithium rechargeable battery -- nonflammable-izing -- or it is necessary to carry out flameproofing. The organic non-aqueous solvent which constitutes the organic electrolytic solution especially, and nonflammable-izing and flameproofing of lithium salt are indispensable, since temperature rises at about 100 degrees C when abnormalities, such as a short circuit, take place in the interior of a cell, as an organic non-aqueous solvent, 100 degrees C or more and the boiling point need to have the flash point, and it is required for the decomposition temperature to be 100 degrees C or more also about lithium salt. Furthermore, in order to acquire a high current electric discharge property required at the time of cell use, the highest possible conductivity is required of the organic electrolytic solution. In order to obtain high conductivity, it is required for dissociative [ the solubility of lithium salt and dissociative / of a salt ] to be high. Generally as for the non-aqueous solvent with a high dielectric constant, this property has the inclination for dissociative [ of a salt / the solubility or dissociative ] to be high, although it is dependent also on the combination of a salt and a non-aqueous solvent. This dielectric constant has the exponential correlation shown in the value and drawing 1 of the dipole moment which can be found from theoretical-chemistry calculation (a semiempirical molecular orbital method, pro KURAMU MOPAC). Furthermore, since it will increase by leaps and bounds if a dielectric constant becomes 20 or more (DENKI KAGAKU, 48 volumes, 530 pages (1980)), if a dielectric constant is taken or more to 30, it is enough, and the maceration of a salt is 3.5 as the dipole moment. More than a debye is needed.

[0009] However, this property is required of no non-aqueous solvents which constitute the organic electrolytic solution. For example, LiPF<sub>6</sub> of concentration 1M when a dielectric constant mixes about 90 and the ethylene carbonate (flash point : 143 degrees C, the melting point : 40 degrees C) it is [ ethylene carbonate ] the subconstituent of the large solid-state organic substance at drawing 2 to the dimethyl carbonate (flash point : 16 degrees C) which is the non-aqueous solvent whose dielectric constant is about four. Conductivity improves by mixing the subconstituent of the solid-state organic substance to a non-aqueous solvent so that change of the conductivity of a solution may be shown.

[0010] That is, at least 50 or less percentage by weight of the abundance is [ that there should just be a high dielectric constant non-aqueous solvent or at least one kind of subconstituent in the organic electrolytic solution ] enough. This is an important property, the lithium salt of the amount of requests may be dissolved by the high dielectric constant non-aqueous solvent of the minimum amount, and much more flameproofing may be able to attain this solution by mixing to another noncombustible non-aqueous solvent, the gel of a macromolecular, etc. That is, even if incombustibility or the conductivity of a fire-resistant non-aqueous solvent is a low case, this problem is solvable by carrying out suitable amount content of the compound of a high dielectric constant, and this compound may be a solid-state in ordinary temperature so that clearly [ in the example of ethylene carbonate (melting point : 40 degrees C) ]. As mentioned above, if the means

of nonflammable-izing about the organic electrolytic solution and flameproofing is summarized, the subconstituent which are one sort in a noncombustible compound or the compound with which the flash point and the boiling point are chosen from compounds 100 degrees C or more by there being no ignition quality, or two to five sorts of mixed constituents, and consists of one to three sorts of solid-state organic substance into this may contain 50 percentage by weight of organic non-aqueous solvents from 10 to the organic electrolytic-solution whole quantity. Furthermore, the dipole moment acquired from theoretical-chemistry calculation in these solutions is 3.5. The solution with which at least one kind of compound with the value more than a debye is contained is an organic electrolytic-solution non-aqueous solvent. Lithium salt is a compound without the ignition point and the flash point, and pyrolysis temperature is a compound 100 degrees C or more, and the solution which dissolved this in the above-mentioned organic electrolytic-solution non-aqueous solvent is the organic electrolytic solution. That is, the organic electrolytic solution of this invention consists of incombustibility or fire-resistant matter with the above-mentioned property. [0011] By the power unit, since what has the big quantity of the cell to build in or a big capacity per cell was used, I thought that the safety practice from the structure of a power unit was also required other than nonflammable-izing and flameproofing of a cell simple substance. The method is one which made group cell PAKEJI independent structure and was chosen from nitrogen, helium, an argon, neon, the krypton, the xenon, and the carbon dioxide in the interior, two or more inert gas, a noncombustible non-aqueous solvent, or a thing that prevents the ignition inside a package liquefied or by filling with the macromolecule of the shape of a gel or a solid, and sealing this package. Furthermore, in order to prevent the malfunction of the control circuit by internal generation of heat etc., it is making these into the connection method by the plug socket or the connector so that isolation with this circuit and package may also be possible.

[0012] Furthermore, it is dedicating this power unit to the stowage container made from the product made from concrete, or stainless steel, and carrying out laying-under-the-ground installation underground in a power unit for home use, about the installation method. Risk of the whole year change of atmospheric temperature of underground being also stable, and being able to maintain a cell property uniformly, and being based on the elevated temperature of summer is also avoidable. Moreover, for an electric vehicle use, in order to stop capacity and weight increase, it is carrying out sealing covering of the cell package by the existing heat-resistant polyimide film and a heat-resistant resin.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of the operation concerning this invention is explained, referring to a chart.

[0014] Incombustibility or the flash point first, as a fire-resistant organic non-aqueous solvent 100 degrees C or more 2-acetyl butyrolactone (flash point: -- the inside of the parenthesis behind >100 degree C and a following matter name shows the flash point of the inflammable matter) -- N-acetyl caprolactam (122 degrees C), 4-acetyl morpholine (122 degrees C), A 1-acetyl-4-piperidone (> 110 degrees C), 4-acetyl pyridine (104 degrees C), 1-allyl-compound imidazole (104 degrees C), a 4-amino acetanilide (> 150 degrees C), A 4-AMINO-benzyl piperidine (> 110 degrees C), a 2-amino biphenyl (153 degrees C), 6-amino capronitrile (> 110 degrees C), 3-(2-amino ethylamino) propyltrimethoxysilane (136 degrees C), 3-amino -1, 2-propanediol, an ORUTO anisidine (100 degrees C), A meter anisidine (126 degrees C), a parlor anisidine (122 degrees C), a benzothiazole (> 100 degrees C), The 2-benzyl -1, 3-dioxolane benzyl ether (135 degrees C), N-benzyl glycine ethyl ester (> 110 degrees C), 4-benzyl piperidine (> 112 degrees C), 4-benzyl pyridine (> 110 degrees C), 1-benzyl-3-pylori JINORU (> 110 degrees C), 1-benzyl-3-PIROJINON (> 110 degrees C), N, and N'-screw (2-aminoethyl)-1,3-propanediamine (> 110 degrees C), O and O'-screw (2-aminopropyl) polyethylene glycol (average molecular weight 900 170 degrees C) In 2000, 260 degrees C and 600 165 degrees C and these trademarks for 160 degrees C and 230 Jeffamine, Screw (2-ethylhexyl) phthalate (199 degrees C), screw (2-methyl hexyl) sebacate (210 degrees C), Screw (3, 5, and 5-trimethyl ethyl) phthalate (200 degrees C), propylene-glycol dodecylether (> 150 degrees C), 2-BUROMO-gamma-butyrolactone (> 110 degrees C), 4-BUROMO butyronitrile (103 degrees C), 1-BUROMO naphthalene (> 110 degrees C), 3-BUROMO quinoline (> 110 degrees C), 1, 4-5-BUROMO valeronitrile (> 110 degrees C), 4-BUROMO rose

trawl, 1, 4-butane apeton (> 110 degrees C), a 4-TASHARU-butyl anilin (101 degrees C), Butyl benzoate (106 degrees C), tertiarybutyl -2, 4-dibromobutyrate (107 degrees C), N-butyl diethanolamine (143 degrees C), an N-tertiary-butyl diethanolamine (140 degrees C), A tertiarybutyl-diphenyl chlorosilane (112 degrees C), 6-caprolactone (109 degrees C), 2-chlorobenzyl chloride (124 degrees C), 4-chloro-1, 3-dioxolane-2-ON (> 110 degrees C), 2-chloroethyl phenyl sulfide (> 100 degrees C), a 1-chloro-3-AIODO propane (> 110 degrees C), 1-chloronaphthalene (121 degrees C) and 2-chloro-2-OKUSO - 1, 3, 2-dioxo phosphorane, A SHITORAKOSAN acid anhydride (101 degrees C), gamma-KUROTOONO lactone (> 110 degrees C), A 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone (141 degrees C), dibenzylamine (143 degrees C), Dibenzyl malonate (> 110 degrees C), dibutyl sebacate (178 degrees C), 2, 6-dichlorobenzoyl chloride, diethyl ethoxy methylene malonate (144 degrees C), A dimethyl-4-OKISOPIME rate (> 110 degrees C), diethyl pyrrolidone methyl phosphate (103 degrees C), 3, a 4-dihydro-2H-pyran-car BOKISHI rate (154 degrees C), (3 4-dihydro-2H-pyran-2-in-methyl) Diisopropyl (4R, 5R) - 1, 3, 2-dioxathioin -4, 5-JIKABOKISHI rate -2, 2-dioxide (> 110 degrees C), 2, 5-dimethoxy benzyl alcohol, 3, 5-dimethoxy benzyl alcohol (> 110 degrees C), Dimethyl BUROMO malonate (110 degrees C), dimethyl glycol phthalate (121 degrees C), Dimethyl-2-hydroxyethyl force FONETO (192 degrees C), 1, 3-dimethyl-2-imidazo RIJION (102 degrees C), 1, 6-dimethylnaphthalene (112 degrees C), dimethyl naphthalate (146 degrees C), 2, 4-dimethyl sulfolane (143 degrees C), dimethyl terephthalate (141 degrees C), 1, 3-dimethyl - 3, 4, 5, 6-tetrahydro-2(1H)-piperidine (100 degrees C), Vinyl SUHON (102 degrees C), a 2-DODESE-1-nil SAKUSHIN acid anhydride (178 degrees C), A dodecyl amine (115 degrees C), a 3-ethoxy-2-SHIKUROHE xenon, ethyl cinnamate (135 degrees C), Ethyl (diphenyl methyl silyl) acetate (100 degrees C), ethyl -1, a 3-dithiolane-2-car BOKISHI rate (> 100 degrees C), A 2 and 2'-(ethylene dioxy) diethylamine (121 degrees C), an ethylene apofight, The (Ethyl S)-transformer -4, 5-O-isopropylidene -4, 5-dihydroxy-2-PENTENOETO (> 110 degrees C), An ethyl-2-ethyl millimeter state (> 100 degrees C), 2-ethyl naphthalene (104 degrees C), An N-ethyl-1-naphthylamine (128 degrees C), ethyl phenyl acetate (101 degrees C), Ethyl phenyl propionate (> 110 degrees C), ethyl-2-pico RINETO (107 degrees C), Ethyl-2-pyridyl acetate (> 110 degrees C), ethyl-3-PIREJIRU acetate (> 110 degrees C), An EGUNORU ethyl methyl ether (110 degrees C), 2-FURORO acetophenone (> 110 degrees C), 2-FURORO benzoyl chloride (122 degrees C), a formamide (150 degrees C), An S(-)-1-formyl-2-(methoxymethyl) pyrrolidine (> 110 degrees C), 4-formyl morpholine (125 degrees C), 1-formyl piperidine (102 degrees C), 1-formyl pyrrolidine, glutaryl chloride (106 degrees C), 3-GURISHIJIROKISHI propyl Trimethoxysilane (135 degrees C), a heptadeca FURORO-1-iodine octane (> 115 degrees C), A hexachloro-2-propanone (> 100 degrees C), hexamethyl phosphoamides (144 degrees C), 1-iodine decane (> 110 degrees C), 1-iodine dodecane (> 110 degrees C), alpha-Io NODON (118 degrees C) 1-iodine trideca FURORO hexane (> 115 degrees C) -- beta-Io -- NODON (112 degrees C) and isophorone diisocyanate (163 degrees C) -- D-alpha, a beta-isopropylidene GURISEZORU-gamma-benzyl ether (100 degrees C), The isopropyl myristate (152 degrees C), (S)-4-isopropyl-3-propionyl-2-oxo ZORAJION (> 110 degrees C), An isosafrole (> 110 degrees C), a lauryl aldehyde (101 degrees C), RAURIN chloride (140 degrees C), 3-methoxy acetophenone (121 degrees C), 3-methoxybenzaldehyde (121 degrees C), 4-methoxybenzylamine (> 110 degrees C), 3-methoxybenzoyl chloride (101 degrees C), 4-methoxybenzyl chloride (109 degrees C), 4-methoxybenzyl mel Kapton (> 110 degrees C), 1-methoxy naphthalene (> 112 degrees C), 4-methylphenyl acetonitrile (117 degrees C), 4-methylphenyl acetyl chloride, 2-(3-methoxyphenyl) ethylamine (> 110 degrees C), 3-methoxyphenyl isocyanate (> 110 degrees C), 4-methoxyphenyl isocyanate (> 110 degrees C), 1-(2-methoxyphenyl) piperazine (> 110 degrees C), 6-methoxy quinoline, 7-methoxy-2-tetralone (> 110 degrees C), 3-methyl ANISARUDEHIDO (112 degrees C), methyl anthranilate (123 degrees C), Methyl - P and P-screw (2, 2, and 2-TORIFURORO ethyl) phosphonate (> 110 degrees C), Methyl-5-BUROMO valerate (100 degrees C), methyl-4-FURORO benzyl acetate (> 110 degrees C), N-methyl formamide (111 degrees C), 4-(methyl mercapto) anilin (> 110 degrees C), Methyl methanesulfonate (104 degrees C), methyl (phenyl mercapto) acetate (> 110 degrees C), R [ 4 ] and (5S)-4-methyl-5-phenyl-3-propionyl-2-oxazolidine, (S) -1-methyl-2-(piperidinomethyl) pyrrolidine (105 degrees C), 6-methyl quinoline (> 100 degrees C), 2-methyl quinoxaline (107



degrees C), 3-methyl phosphorane (> 110 degrees C), a 4-methylthio benzo aldehyde (110 degrees C), 1-morpholino cyclo dodecane (100 degrees C), 1-naphthyl aldehyde (> 110 degrees C), 1-naphthyl monomethylamine (> 110 degrees C), 1-(1-naphthyl) ethylamine (> 100 degrees C), 1-naphthyl chloride (> 110 degrees C), 2-nitroglycerine anisole (200 degrees C), Nicotine (101 degrees C), 2-nitrophenyl butyrate, 4-nitrophenyl butyrate (> 110 degrees C), A 2-nitrophenyl octyl ether (110 degrees C) and 2-nitrophenyl pentyl ether-3-nitrotoluene (102 degrees C), A perchloro decalin (> 110 degrees C), 1-phenyl nonane (> 110 degrees C), A 2-NONE-1-IRUSAKUSHIN acid anhydride (146 degrees C), a nonylphenyl polyethylene glycol, Octyl benzene (107 degrees C), octyl triethoxysilane (100 degrees C), An oleyl amine (154 degrees C), a pentadecane (132 degrees C), PARAMI chill chloride (160 degrees C), A pentaethylene glycol JITOSHI rate (> 110 degrees C), pentaethylenhexamine (175 degrees C), A phenoxy acetaldehyde wood ether (> 110 degrees C), 4-phenoxy benzaldehyde (> 110 degrees C), A 2-ethoxy aniline (> 110 degrees C), a 3-ethoxy aniline (> 110 degrees C), A 4-ethoxy aniline (140 degrees C), the phenyl GURISHI gill box ether (114 degrees C), A phenyl decane (> 110 degrees C), a phenyl dichloro borane, 2-phenyl pyridine (> 110 degrees C), 3-phenyl pyridine (> 110 degrees C), phenyl sulfide (> 113 degrees C), Phthaloyl chloride, piperonyl amine (> 110 degrees C), propargyl benzene sulfonate (100 degrees C), A pyridazine, 1-(2-pyridyl) piperazine (> 110 degrees C), alpha-pyrone, 2-pyrrolidone (130 degrees C), a SARUHO roll (100 degrees C), SEBAKO nitril (> 110 degrees C), A sulfolane (177 degrees C), SEBAKOIRU chloride (113 degrees C), stearoyl chloride (165 degrees C), A cis-stilbene (> 110 degrees C), a sulfolane (177 degrees C), tetraethyl pentamine (139 degrees C), Tetraethyl methylene diphosphonate (> 110 degrees C), 1, 2 and 3, 4-tetrahydroisoquinoline, Tetrahydro CHIOHEN-1-ON (112 degrees C), 1, 1 and 3, 3-tetrapod isopropyl disiloxane (> 110 degrees C), N, N, N', and N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine (> 110 degrees C), Propylene carbonate (123 degrees C), alpha-tetralone (> 110 degrees C), beta-tetralone (> 110 degrees C), triethoxysilane (3-thiocyanate propyl) (125 degrees C), A thiodiethylene glycol (160 degrees C), a CHIOHEN-3-acetonitrile (119 degrees C), CHIOHEN-2-carbonyl chloride (> 110 degrees C), a toluene-4-sulfonyl isocyanate (145 degrees C), CHIOHEN-2, 4-diisocyanate (132 degrees C), toluene-2, 6-diisocyanate (> 110 degrees C), A parlor tolyl acetonitrile, tributyl phosphate (145 degrees C), Tributyl phosphine (117 degrees C), the tributyrin (180 degrees C), 1 and 2, 4-trichlorobenzene (110 degrees C), 2, 2, and 2-trichloroethylene chloroformate (> 110 degrees C), 2, 2, and 2-trichloroethylene RAURI rate (> 110 degrees C), 2 and 4, 6-TORIKURORO pyrimidine (> 110 degrees C), alpha, alpha, and alpha-TORIKURO oldster en (109 degrees C), tricresyl phosphate (250 degrees C), TORIECHIREN triamine (129 degrees C), a triethyl methane TORIKABOKISHI rate (> 110 degrees C), triethyl phosphono acetate (105 degrees C), TORIISO butyl phosphate (150 degrees C), A TORIISO butyl silane (109 degrees C), a triisopropyl phosphine (> 105 degrees C), 1, 2, 4-trimethoxy benzene (> 110 degrees C), 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (> 100 degrees C), 2, 4, a 6-trimethyl acetophenone (105 degrees C), a trioctylamine (163 degrees C), A trioctyl phosphine (147 degrees C), triphenyl phosphate (210 degrees C), A tris (2-aminoethyl) amine (> 110 degrees C), a tris (2-ethylhexyl) amine (> 110 degrees C), Tris (2-ethylhexyl) trimellitate (> 110 degrees C), a tris [2-(2-methoxyethoxy) ethyl] amine (162 degrees C), Tris (N and N-tetramethylen) phosphonic acid TORIAMIDO, tris (trimethylsilyl) phosphate (> 110 degrees C), There are a benzyl polyethylene GURUKORUTETORAOKUCHIRU phenyl ether (260 degrees C), poliomyelitis xylene sorbitan MONOORETO (> 150 degrees C), vinylbenzyl chloride (100 degrees C), 1-vinyl imidazole, and vinyl laurate (136 degrees C). As a subconstituent of the solid-state organic substance, moreover, ethylene carbonate (143 degrees C), ASENAFUTAREN (125 degrees C), an ASENAFUTAREN quinone (> 110 degrees C), ASENA free-wheel-plate non (168 degrees C), 4-acetoxy-2-Azechidione (> 110 degrees C), 4-acetyl biphenyl (> 110 degrees C), 1-acetyl imidazole (> 110 degrees C), 3-acetyl thiophene (> 110 degrees C), an acridine (> 110 degrees C), An acridon (> 110 degrees C), an adenin (> 110 degrees C), alert in (> 110 degrees C), Amino acetanilid (> 110 degrees C), amide acetophenone (> 110 degrees C), amino benzophenone (> 110 degrees C), amino benzothiazole (> 110 degrees C), and 3-amino-2-cyclohexene-1-ON (> 110 degrees C) etc. is raised. The value of the dipole moment acquired from the theoretical chemistry calculation about some non-aqueous solvents or the subconstituents of these is shown in Table 1.

[0015]  
[Table 1]

表 1

化 合 物 名	双極子モーメント(デバイ)
ブロモバタロール	0.71
0-アニシジン	0.90
ブロモナフタレン	1.13
ベンゾチアゾール	1.25
ブチルベンゾエート	2.06
ターシャリーブチル-2, 4-ジ ブロムブチレート	2.63
4-アセチルモルホリン	2.81
2-トリフロロメチル-1, 3- ジオキソラン-2-オン	3.78
2-ブromo-1, 3-ジオキソラ ン-2-オン	3.88
2-クロロ-1, 3-ジオキソラ ン-2-オン	4.05
2-ブromo-γ-ブチロラクトン	4.16
2-フロロ-1, 3-ジオキソラ ン-2-オン	4.26
6-カプロラクトン	4.60
エチレンカーボネート	4.62
プロピレンカーボネート	4.81
1, 4-ブタンサルトン	5.10
N-アセチルカプロラクタム	5.84
2-アセチルブチロラクトン	5.99

[0016] 2-TORIFURORO methyl -1, 3-dioxolane-2-ON, 2-BUROMO -1, 3-dioxolane-2-ON, 2-chloro -1, 3 oxo run-2-ON, 2-BUROMO-gamma-butyrolactone, 2-FURORO -1, 3-dioxolane-2-ON, 6-caprolactone, Ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 4-butane ape ton, N-acetyl caprolactam, 2-acetyl butyrolactone, etc. are the compounds which may turn into a high coordination nature non-aqueous solvent or a subconstituent, and can be contributed to high \*\*\*\*\*.

[0017] Moreover, as lithium salt, there is LiPF<sub>6</sub>, Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), and Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

[0018] The organic electrolytic solution in this invention is a solution which comes to carry out the specified quantity (1 to two mols/(l.)) dissolution of the above-mentioned lithium salt at the solution which made one sort or 2-5 sorts of mixture of the above-mentioned incombustibility or a fire-resistant non-aqueous solvent the non-aqueous solvent, made 1-3 sorts of the above-mentioned solid-state secondary constituent organic electrolytic-solution composition, and was added 50 percentage by weight from 10.

[0019] The square shape which contained cylindrical [ which is shown in drawing 3 which wound the electrode and the separator and was contained in the cell container as a lithium rechargeable battery using this organic electrolytic solution ], the coin type shown in drawing 4 contained in the cell container on both sides of the separator with the electrode board or the electrode shown in drawing 5 , and the separator group in the square shape metal container shown in drawing 6 is producible.

[0020] Furthermore, the power unit using these lithium rechargeabl batteries consists of a control circuit which carried the electronic parts containing IC which controls safely charge-and-discharge operation of these cells as indicated to be the group cell packages which connected the cell as shown in drawing 7 to drawing 8 . As a feature, these group cell packages and control circuits are a connector connection method. thus, the thing made for a cell package to become independent --

a cell package — inert gas, such as nitrogen, helium, an argon, neon, a krypton, a xenon, and a carbon dioxide, and a noncombustible non-aqueous solvent — it can fill with the macromolecule of the shape of liquefied, a gel, or a solid-state, and can seal, and can consider as still safer structure

[0021] Moreover, even \*\* is \*\* to the minimum about damage at the time of the occurrence of accident by containing a power unit as the installation method of a home power unit in the container made from stainless steel with a product [ made from concrete ] of with a thickness [ as shown in drawing 9 ] of 30mm or more, or a thickness of 10mm or more, and laying underground less than 1 meter below ground.

[0022] Hereafter, the concrete example of this invention is explained in detail with reference to a drawing.

[0023] (Example 1) Book The polyvinylidene fluoride was applied for the graphite (the product made from a Japanese graphite, JSP) of marketing of LiPF<sub>6</sub> commercial powder (the product made from Japanization study, cell seed) as 90 percentage by weight and an electric conduction agent to the positive active material, 4 percentage by weight was applied for a suitable quantity of the solvent (N-methyl-2-pyrrolidone) as 6 percentage by weight and a binder, and it kneaded enough, and was made the paste. This paste was applied to both sides of aluminum with a thickness of 15 micrometers which is a charge collector base, the heat press was carried out at 120 degrees C after 6-hour dryness by 100 degrees C, and the positive electrode 1 was obtained. Moreover, the heat press of the powder which made the graphite JSP made from a Japanese graphite carry out 10 percentage-by-weight \*\*\*\* of the silver was carried out at 120 degrees C after 48-hour dryness by 100 degrees C as 90 percentage by weight and a binder by adding the N-methyl-2-pyrrolidone of 10 percentage-by-weight \*\*\*\* and a suitable amount for a polyvinylidene fluoride, kneading enough, making it a paste, and applying this paste to both sides of an electrolytic copper foil with a thickness of 20 micrometers which is a charge collector base, and the negative electrode 2 was obtained. In addition, in order to collect a current to a positive electrode 1 and a negative electrode 2, the positive-electrode lead terminal 3 made from aluminum and the negative-electrode lead terminal 4 made from nickel are connected to them, respectively. Thus, the laminating was carried out mutually, making the separator 5 which consists of a micro porous film made from polypropylene among these the positive electrode 1 and negative electrode 2 which were produced intervene, it \*\*\*\*(ed) many times, and the swirl type electrode object was made.

[0024] This electrode object was contained in the iron cell container 6 which performed nickel plating, the negative-electrode lead terminal 4 was connected to the low section by spot soldering among the cell containers 6, and the positive-electrode lead terminal 3 was similarly connected to the cell obturation board 7.

[0025] 2-acetyl butyrolactone is used as a non-aqueous solvent, and it is ethylene carbonate to 40 percentage-by-weight \*\*\*\*\* solution as a subconstituent of the solid-state organic substance LiPF<sub>6</sub> One mol /dissolved l. and it considered as the organic electrolytic solution.

[0026] This organic electrolytic solution was poured in the cell container 6 which contained the electrode, this cell container 6 and the cell obturation board 7 were fitted in through the packing 8 made from polypropylene, and ten cylindrical non-water organic electrolytic-solution rechargeable batteries were produced by the caulking and sealing. The charge capacity of this cell was 1400 mAh/g.

[0027] (Examples 2-3) The examples 2 and 1 which made the non-aqueous solvent of the organic electrolytic solution 2-BUROMO-gamma-butyrolactone, and ten examples 3 made into 4-butane ape ton were produced, respectively. 1400 mAh/g and the charge capacity of an example 3 of the charge capacity of an example 2 were 1380 mAh/g.

[0028] (Example 1 of comparison) Ten examples 1 of comparison which made dimethoxy carbonate the non-aqueous solvent of the organic l ctrolytic solution were produced. The charge capacity of this cell was 320 mAh/g. In order to examine the safety of these cells, the acc lerated t st in a cell simple substance was carried out. After the examination overcharged the cell by applied-voltage 12V-2C (2800mA) and left it at 60 degrees C on the 10th, it discharg d by 2C at the room temperature, and investigated the change. This r sult is summarized in Table 2.

[0029]

[Table 2]

表 2

観察項目	発火	発熱	2 V 以上の電圧 上昇または変動
実施例 1	無し	3 個	1 個
実施例 2	無し	2 個	2 個
実施例 3	無し	4 個	1 個
比較例 1	1 個	1 0 個	1 0 個

[0030] Although generation of heat and sudden change of voltage took place also in the example cell, in ten all that were examined, ignition did not take place but improvement in the safety by having carried out flameproofing of the organic electrolytic solution was accepted.

[0031] (Example 4) An electrode and the electrolytic solution were made the same as that of an example 1, and the button type cell of the structure of drawing 4 was produced.

[0032] (Example 5) An electrode and the electrolytic solution were made the same as that of an example 4, and the square shape cell of the structure of drawing 6 was produced.

[0033] (Example 6) The cell of ten lithium rechargeable batteries was connected in parallel, it inserted in the group cell package made of a resin shown in drawing 8, the argon was introduced in the high-pressure-gas chamber as inert gas, and the inlet was closed by the resin. Moreover, a part for the connection of a safety-control substrate and a group cell package was performed by the plug socket. Although the safety-control substrate was removed and only the group cell package was left at 100 degrees C on the 10th, there were no abnormalities, such as ignition. Moreover, although charge and the spark test were carried out after returning to ordinary temperature, it operated normally.

[0034] (Example 7) The group cell package which connected the cell of ten lithium rechargeable batteries in parallel was stored in the container made from concrete with a thickness of 3cm shown in drawing 9, was laid underground 3m below ground, and was left on the 20th. Although charge and the spark test were carried out after taking out after that and attaching a safety-control substrate, it operated normally.

[0035] (Example 8) After connecting the cell of ten lithium rechargeable batteries in parallel, it twisted with the polyimide film with a thickness of 100 micrometers, and the package and the group cell package of the form which fixed the circumference in the metal band further were produced.

[0036]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by using the organic electrolytic solution of this invention, the safe reliability of a cell can be improved sharply and a safe lithium rechargeable battery can be offered. Furthermore, the lithium rechargeable battery power unit which allotted safe structure to double Mie can be offered by considering as a power unit with a safe mechanism and a safety-control circuit using the cell which improved, and making this group cell package into still more nearly inactive structure.

---

[Translation done.]

JP-A-10-55822

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55822

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

Publication date: February 24, 1998

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

2/10

2/10

A

Z

E

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-209571

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月8日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 新井 寿一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 伊藤 豊

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

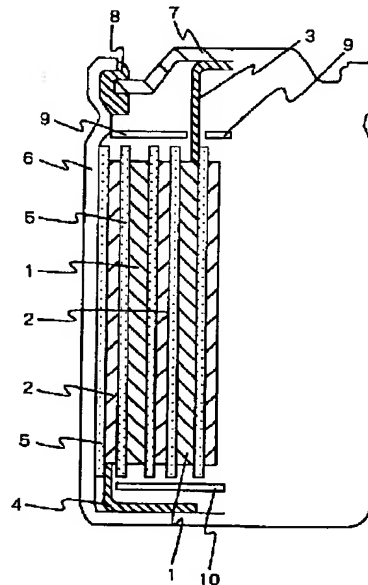
(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池及び電源装置

(57) 【要約】

【課題】有機電解液を不燃性または難燃性の非水溶媒、固体有機物の副組成物、及び、リチウム塩で構成することにより安全性を向上したリチウム2次電池、組電池のパッケージ構造及び電池システム及び電源装置を提供する。

【解決手段】有機電解液を不燃性または発火点を持たない引火点及び沸点が100℃以上の有機非水溶媒と、発火点及び引火点を持たず熱分解温度が100℃以上のリチウム塩により構成する。また、導電率を維持するために理論化学計算から得られる双極子モーメントが3.5デバイ以上の有機物を10から50重量パーセント含む溶液を有機電解液として用いる。

図 3



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材またはリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素材料から成る負極、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極、セパレーター及び、リチウム塩と非水溶媒とから成る有機電解液により構成されるリチウム2次電池において、前記非水溶媒が発火点及び引火点を持たず、且つ沸点が100℃以上の液体、あるいは引火点及び沸点が100℃以上の液体の中から選ばれる単一液体、または2～5種類の混合液組成物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項2】リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材またはリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素材料から成る負極、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極、セパレーター及び、リチウム塩と非水溶媒とから成る有機電解液により構成されるリチウム2次電池において、前記非水溶媒のうち少なくとも1つが、3.5デバイ以上の理論化学計算から得られる双極子モーメントを有することを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項3】リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素材料から成る負極、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極、セパレーター及び、リチウム塩と非水溶媒とから成る有機電解液により構成されるリチウム2次電池において、有機電解液が不燃性物質、若しくは、難燃性物質により構成されることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項4】請求項3において、有機電解液を構成する非水溶媒が発火点及び引火点を持たず且つ沸点が100℃以上の液体の中から、或いは、引火点並びに沸点が100℃以上の液体の中から選ばれた単一若しくは、2から5種の混合液組成物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項5】請求項3、4において、有機電解液が常温では固体の不燃性または発火点を持たず且つ引火点が100℃以上の有機化合物の1から3種を副組成物として10から50重量パーセント含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項6】請求項3において、有機電解液を構成するリチウム塩が発火点及び引火点を持たず且つ熱分解温度が100℃以上のリチウム化合物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項7】請求項3及び4において、有機電解液を構成する非水溶媒または副組成物のうち少なくとも1つの化合物が、3.5デバイ以上の理論化学計算から得られる双極子モーメントを有することを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項8】請求項3記載のリチウム2次電池が複数個あり、該電池を直列または並列に接続した組電池、及

び、これらの充放電条件を制御するICを含む制御回路からなることを特徴とする繰り返し充放電可能な電源装置。

【請求項9】請求項8記載の電源装置において、組電池パッケージ内部が窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素から選ばれた1つ若しくは複数の不活性ガス、或いは、不燃性の非水溶媒、或いは、液状またはゲル状または固形状の高分子で満たされ、且つ、該パッケージが密閉されていることを特徴とする電源装置。

【請求項10】請求項8、9記載の電源装置において、制御回路と組電池モジュールとが取り外し可能なコネクターにより接続されていることを特徴とする電源装置。

【請求項11】請求項8、9、10記載の電源装置において、システムの接続端子がコネクター型、或いは、コンセント型であることを特徴とする電源装置。

【請求項12】請求項8～11に記載の電源装置が地下3m以内の埋設に耐える強度のコンクリート製容器、若しくは、ステンレス製容器に収納されていることを特徴とする電源装置。

【請求項13】請求項8～11に記載の電源装置のパッケージが厚み50μm以上のポリイミドフィルムまたは樹脂硬化物で密閉被覆されたことを特徴とする電源装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム2次電池及びこれを用いた電源装置に係わり、特にリチウム2次電池の安全性及び電池性能を向上する有機電解液の改良及び電源装置の構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム2次電池は重量及び容量当りのエネルギー密度が高く、また、高電圧であるため移動通信体やラップトップコンピュータ等の携帯用電気製品の繰り返し使用可能な電源として、或いは、電力の効率的な利用のための夜間電力貯蔵装置、または、電気自動車の電力源として一部は実用段階に至っている。

【0003】リチウム2次電池の高エネルギー密度を実現する正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 等のリチウムの複合酸化物が挙げられる。負極にはリチウム金属、リチウム合金やリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料が用いられている。リチウム金属やリチウム合金を負極に用いた場合には、リチウムイオンの電析により電極表面に樹枝状のデンドライドが生成し、これがセパレーターを貫通して正極に達すると電池内の短絡を引き起こして発熱し、発火等の重大な事故につながる。炭素材料、特にグラファイトを用いた場合ではリチウムイオンがグラファイトの層間にインターカレート、デカレートすることにより充放電を行うので、金属や合金における上記の問題の有効な

解決法となる。しかし、充電電位を4V以上に設定して1C（クーロン）以上の大電流で充電を行うとインターカレーションの速度を上回る量のリチウムイオンが負極表面に到達し、やはり、負極表面にデンドライトが形成されてしまう。更に、この電池では作動電圧が高いため有機非水溶媒を用いる。特開平5-13088号公報、特開平5-182689号公報には、放電特性や低温特性を改善するために混合される有機非水溶媒として危険物取り締り法による危険物区分第4類の第1または第2石油類に指定されている引火性の高い有機非水溶媒が含まれている。つまり、この電池を構成する有機電解液自体が、発火の危険性を内包している。

【0004】この様な危険を回避する手段として、リチウム2次電池には保護機構や保護回路が組み込まれている。例えば、電池内には電流遮断機構、セパレーターシャットダウンや内圧上昇時の安全弁等が具備され、電池パッケージには過充電・過放電防止や過電流防止のための制御回路（IC、抵抗及びコンデンサー等を持つ実装基板モジュール）が設けられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の安全機構を設けることが、リチウム2次電池の価格を上昇させ、内部インピーダンスの高い本電池の外部に余分な回路抵抗が付加されるため利用時の実質的な電池性能が低下する。また、リチウム2次電池の充電は定電流・定電圧で行うため、満充電を電圧で判定する。安全信頼性を確保するためには終止電圧のマージンを多めに設定しなければならず、最大容量の充電を妨げている。リチウム2次電池の安全性を確保するために本来リチウム2次電池が有する電池性能を十分に利用できていない。

【0006】また、電気自動車や家庭用オンサイトの電力貯蔵装置へ応用する場合、リチウム2次電池を大容量化したり、多数の電池を組電池として用いる。以上の状況から、電池に使用する有機非水溶媒及びリチウム塩の安全性を高めること、更には、安全な電源装置の構造や設置方法の確立がリチウム2次電池の開発において重要な技術課題となっている。

【0007】本発明の目的は、リチウム2次電池の構成材料、特に、有機電解液の安全性を向上すること、更に、電源装置の構造及び設置方法を改良することにより安全性の高いリチウム2次電池及び電源装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下に示す手段で解決できる。まず、リチウム2次電池の構成材料を不燃化、若しくは、難燃化する必要がある。特に、有機電解液を構成する有機非水溶媒及びリチウム塩の不燃化・難燃化が必須であり、電池内部に短絡等の異常が起きた場合には温度が100℃程度に上昇するので、有機非水溶媒としては引火点が100℃以上、及び沸点が

ある必要があり、リチウム塩に関してもその分解温度が100℃以上であることが必要である。更に、電池使用時に必要な大電流放電特性を得るために、有機電解液には可能な限り高い導電率が要求される。高い導電率を得るためには、リチウム塩の溶解性及び塩の解離性が高いことが必要である。この特性は、塩と非水溶媒との組み合わせにも依存するが、一般には誘電率の高い非水溶媒は塩の溶解性や解離性が高い傾向がある。この誘電率は理論化学計算（半経験的分子軌道法、プログラムMOPAC）から求まる双極子モーメントの値と図1に示す指数関数的な相関関係がある。更に、塩の解離は誘電率が20以上になると飛躍的に増大するので（DENKI KAGAKU 48巻、530頁（1980））、誘電率を30以上にすれば十分であり、双極子モーメントとしては3.5デバイ以上が必要となる。

【0009】しかし、この特性は有機電解液を構成するすべての非水溶媒に要求されるものではない。例えば、図2に誘電率が4程度の非水溶媒であるジメチルカーボネート（引火点：16℃）に誘電率が90程度と大きい固体有機物の副組成物であるエチレンカーボネート（引火点：143℃、融点：40℃）を混合した場合の濃度1MのLiPF<sub>6</sub>。溶液の導電率の変化を示す様に、非水溶媒に固体有機物の副組成物を混合することによって導電率は改善する。

【0010】即ち、高誘電率非水溶媒または副組成物は有機電解液中に少なくとも1種類あれば良く、また、その存在量は50重量パーセント以下でも十分である。このことは重要な性質で、最少量の高誘電率非水溶媒で所望量のリチウム塩を溶解し、この溶液を別の不燃性非水溶媒や高分子のゲル等に混合することで一層の難燃化が達成できる可能性がある。つまり、不燃性または難燃性非水溶媒の導電性が低い場合であっても、高誘電率の化合物を適当量含有することでこの問題は解決でき、この化合物はエチレンカーボネート（融点：40℃）の例でも明らかな様に常温で固体であっても良い。以上、有機電解液に関する不燃化及び難燃化の手段をまとめると、有機非水溶媒は不燃性の化合物、若しくは、発火性がなく且つ引火点及び沸点が100℃以上の化合物の中から選ばれた化合物のうちの1種あるいは2から5種の混合組成物であって、この中に1から3種の固体有機物からなる副組成物が有機電解液全量に対して10から50重量パーセント含有されていても良い。更に、これら溶液の中には理論化学計算から得られる双極子モーメントが3.5デバイ以上の値を持つ化合物が少なくとも1種類含まれている溶液が有機電解液非水溶媒である。リチウム塩は発火点及び引火点を持たない化合物で、且つ、熱分解温度が100℃以上の化合物であり、これを上記有機電解液非水溶媒に溶解した溶液が有機電解液である。即ち、本発明の有機電解液は上記の特性を持つ、不燃性または難燃性物質で構成されている。



【0011】電源装置では、内蔵する電池の数量または電池1個当りの容量の大きなものを用いるので、電池単体の不燃化・難燃化の他に電源装置の構造からの安全対策も必要と考えた。その方法は、組電池パッケージを独立構造とし、その内部を窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素から選ばれた1つ若しくは複数の不活性ガス、或いは、不燃性の非水溶媒、或いは、液状またはゲル状または固形状の高分子で満たし、該パッケージを密閉することにより、パッケージ内部での発火を阻止するものである。更に、内部の発熱等による制御回路の誤動作を防止するために、この回路とパッケージとの隔離も可能な様に、これらをコンセント或いはコネクタによる接続方式とすることである。

【0012】更に、設置方法に関して、家庭用の電源装置においては、この電源装置をコンクリート製もしくはステンレス製の収納容器に納め地下に埋設設置することである。地中は気温の年中変化も安定しており、電池特性を一定に維持でき、且つ、夏の高温による危険も回避できる。また、電気自動車用途では、容積や重量の増加を抑えるために耐熱性のあるポリイミドフィルムや樹脂で電池パッケージを密閉被覆することである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる実施の形態について、図表を参照しながら説明する。

【0014】先ず、不燃性あるいは引火点が100℃以上の難燃性有機非水溶媒として、2-アセチルピロラクトン(引火点: >100℃、以下物質名の後ろのかっこ内は引火性物質の引火点を示す)、N-アセチルカプロラクタム(122℃)、4-アセチルモルフォリン(122℃)、1-アセチル-4-ピペリドン(>110℃)、4-アセチルピリジン(104℃)、1-アリルイミダゾール(104℃)、4-アミノアセトアニリド(>150℃)、4-アミノ-ベンジルピペリジン(>110℃)、2-アミノピフェニル(153℃)、6-アミノカプロニトリル(>110℃)、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(136℃)、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、オルト-アニシジン(100℃)、メタ-アニシジン(126℃)、パラ-アニシジン(122℃)、ベンゾチアゾール(>100℃)、2-ベンジル-1,3-ジオキサランベンジルエーテル(135℃)、N-ベンジルグリシンエチルエステル(>110℃)、4-ベンジルピペリジン(>112℃)、4-ベンジルピリジン(>110℃)、1-ベンジル-3-ピロリジノール(>110℃)、1-ベンジル-3-ピロジノン(>110℃)、N, N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(>110℃)、O, O'-ビス(2-アミノプロピル)ポリエチレングリコール(平均分子量900は170℃、2000は260℃、600は160℃、230

は165℃、これらの商標はジェファミン)、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート(199℃)、ビス(2-メチルヘキシル)セバケート(210℃)、ビス(3,5,5-トリメチルエチル)フタレート(200℃)、プロピレングリコールデシルエーテル(>150℃)、2-ブロモ-γ-ブチロラクトン(>110℃)、4-ブロモブチロニトリル(103℃)、1-ブロモナフタレン(>110℃)、3-ブロモキノリン(>110℃)、1,4-5-ブロモバレロニトリル(>110℃)、4-ブロモバタロール、1,4-ブタンサルトン(>110℃)、4-ターシャリーブチルアニリン(101℃)、ブチルベンゾエート(106℃)、タシャリーブチル-2,4-ジブロモブチレート(107℃)、N-ブチルジエタノールアミン(143℃)、N-ターシャリーブチルジエタノールアミン(140℃)、ターシャリーブチル-ジフェニルクロロシラン(112℃)、6-カプロラクトン(109℃)、2-クロロベンジルクロライド(124℃)、4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(>110℃)、2-クロロエチルフェニルサルファイド(>100℃)、1-クロロ-3-アイオドプロパン(>110℃)、1-クロロナフタレン(121℃)、2-クロロ-2-オクソ-1,3,2-ジオキソフォスフォラン、シトラコサン酸無水物(101℃)、γ-クロトノラクトン(>110℃)、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン(141℃)、ジベンジルアミン(143℃)、ジベンジロマロネート(>110℃)、ジブチルセバケート(178℃)、2,6-ジクロロベンゾイルクロライド、ジエチルエトキシメチレンマロネート(144℃)、ジメチル-4-オキソビメレート(>110℃)、ジエチルピロリドンメチルフォスフェート(103℃)、(3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イン-メチル)3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-カーボキシレート(154℃)、ジイソプロピル(4R,5R)-1,3,2-ジオキサチオラン-4,5-ジカーボキシレート-2,2-ジオキサイド(>110℃)、2,5-ジメトキシベンジルアルコール、3,5-ジメトキシベンジルアルコール(>110℃)、ジメチルプロモマロネート(110℃)、ジメチルグリコールフタレート(121℃)、ジメチル-2-ヒドロキシエチルフォスフォネート(192℃)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジオン(102℃)、1,6-ジメチルナフタレン(112℃)、ジメチルナフタレート(146℃)、2,4-ジメチルスルホラン(143℃)、ジメチルテレフタレート(141℃)、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジン(100℃)、ビニルスホン(102℃)、2-ドデセ-1-ニルサクシン酸無水物(178℃)、ドデシルアミン(115℃)、3-エトキシ-2-シクロヘキセノン、エチルシナメート(135℃)、エチル(ジフェニルメチルシリ



ル) アセテート (100°C)、エチル-1, 3-ジチオ  
 ラン-2-カーボキシレート (>100°C)、2, 2'-  
 (エチレンジオキシ) ジエチルアミン (121°C)、  
 エチレンサルファイト、エチル(S)-トランス-4, 5-  
 -O-イソプロピリデン-4, 5-ジヒドロキシ-2-  
 ペンテノエート (>110°C)、エチル-2-エチルミ  
 リステート (>100°C)、2-エチルナフタレン (1  
 04°C)、N-エチル-1-ナフチルアミン (128  
 °C)、エチルフェニルアセテート (101°C)、エチル  
 フェニルプロピオネート (>110°C)、エチル-2-  
 ビコリネート (107°C)、エチル-2-ビリチルアセ  
 テート (>110°C)、エチル-3-ビリチルアセテ  
 ート (>110°C)、エグノールエチルメチルエーテル (1  
 10°C)、2-フロロアセトフェノン (>110°C)、  
 2-フロロベンゾイルクロライド (122°C)、ホルム  
 アミド (150°C)、S(-)-1-ホルミル-2-(メト  
 キシメチル) ピロリジン (>110°C)、4-ホルミル  
 モルホリン (125°C)、1-ホルミルピペリジン (1  
 02°C)、1-ホルミルピロリジン、グルタリルクロラ  
 イド (106°C)、3-グリシジロキシプロピルトリメ  
 トキシシラン (135°C)、ヘプタデカフロロ-1-ヨ  
 ードオクタン (>115°C)、ヘキサクロロ-2-プロ  
 パノン (>100°C)、ヘキサメチルホスホアミド (14  
 4°C)、1-ヨードデカン (>110°C)、1-ヨード  
 ドデカン (>110°C)、1-ヨードトリデカフロロヘ  
 キサン (>115°C)、 $\alpha$ -イオノドン (118°C)、  
 $\beta$ -イオノドン (112°C)、イソホロンジイソシアネ  
 ート (163°C)、D- $\alpha$ ,  $\beta$ -イソプロピリデングリ  
 セゾール- $\gamma$ -ベンジルエーテル (100°C)、イソプ  
 ロビルミリステート (152°C)、(S)-4-イソプロ  
 ビル-3-プロピオニル-2-オキソゾラチオン (>1  
 10°C)、イソサフロール (>110°C)、ラウリルア  
 ルデヒド (101°C)、ラウリルクロライド (140  
 °C)、3-メトキシアセトフェノン (121°C)、3-メ  
 トキシベンゾアルデヒド (121°C)、4-メトキシ  
 ベンゾイルアミン (>110°C)、3-メトキシベンゾ  
 イルクロライド (101°C)、4-メトキシベンジルク  
 ロライド (109°C)、4-メトキシベンジルメルカプ  
 トン (>110°C)、1-メトキシナフタレン (>11  
 2°C)、4-メチルフェニルアセトニトリル (117  
 °C)、4-メチルフェニルアセチルクロライド、2-  
 (3-メトキシフェニル) エチルアミン (>110  
 °C)、3-メトキシフェニルイソシアネート (>110  
 °C)、4-メトキシフェニルイソシアネート (>110  
 °C)、1-(2-メトキシフェニル) ビベラジン (>1  
 10°C)、6-メトキシキノリン、7-メトキシ-2-  
 テトラロン (>110°C)、3-メチルアニサルデヒド  
 (112°C)、メチルアントラニレート (123°C)、  
 メチル-P, P-ビス (2, 2, 2-トリフロロエチ  
 ル) ホスホノアセテート (>110°C)、メチル-5-

プロモバレレート (100°C)、メチル-4-フロロベ  
 ンジルアセテート (>110°C)、N-メチルホルムア  
 ミド (111°C)、4-(メチルメルカプト) アニリン  
 (>110°C)、メチルメタンスルホネート (104  
 °C)、メチル(フェニルメルカプト) アセテート (>1  
 10°C)、(4R, 5S)-4-メチル-5-フェニル  
 -3-プロピオニル-2-オキサゾリジン、(S)-1-  
 -メチル-2-(ビペリチノメチル) ピロリジン (10  
 5°C)、6-メチルキノリン (>100°C)、2-メチ  
 ルキノキサリン (107°C)、3-メチルホスホラン  
 (>110°C)、4-メチルチオベンゾアルデヒド (1  
 10°C)、1-モルホリノシクロデセン (100  
 °C)、1-ナフチルアルデヒド (>110°C)、1-ナ  
 フチルメチルアミン (>110°C)、1-(1-ナフチ  
 ル) エチルアミン (>100°C)、1-ナフチルクロラ  
 イド (>110°C)、2-ニトロアニソール (200  
 °C)、ニコチン (101°C)、2-ニトロフェニルブチ  
 レート、4-ニトロフェニルブチレート (>110  
 °C)、2-ニトロフェニルオクチルエーテル (110  
 °C)、2-ニトロフェニルベンチルエーテル-3-ニト  
 ロトルエン (102°C)、パーフロロデカリン (>11  
 0°C)、1-フェニルノナン (>110°C)、2-ノネ  
 -1-イルサクシン酸無水物 (146°C)、ノニルフェ  
 ニルポリエチレングリコール、オクチルベンゼン (10  
 7°C)、オクチルトリエトキシシラン (100°C)、オレ  
 イルアミン (154°C)、ペンタデカン (132°C)、  
 バラミチルクロライド (160°C)、ペンタエチレン  
 リコールジトシレート (>110°C)、ペンタエチレン  
 ヘキサミン (175°C)、フェノキシアセトアルデヒド  
 ジメチルエーテル (>110°C)、4-フェノキシベン  
 ズアルデヒド (>110°C)、2-エトキシアニリン  
 (>110°C)、3-エトキシアニリン (>110  
 °C)、4-エトキシアニリン (140°C)、フェニルグ  
 リシギルエーテル (114°C)、フェニルデカン (>1  
 10°C)、フェニルジクロロボラン、2-フェニルピリ  
 ジン (>110°C)、3-フェニルピリジン (>110  
 °C)、フェニルサルファイド (>113°C)、フタロイ  
 ルクロライド、ビベロニルアミン (>110°C)、プロ  
 パルギルベンゼンスルホネート (100°C)、ピリダジ  
 ン、1-(2-ピリジル) ビベラジン (>110°C)、  
 $\alpha$ -バイロン、2-ピロリドン (130°C)、サルホ  
 ール (100°C)、セバコニトリル (>110°C)、ス  
 ルホラン (177°C)、セバコイルクロライド (113  
 °C)、ステアロイルクロライド (165°C)、シススチル  
 ベン (>110°C)、スルホラン (177°C)、テトラ  
 エチルペンタミン (139°C)、テトラエチルメチレン  
 ジホスホネート (>110°C)、1, 2, 3, 4-テト  
 ラヒドロイソキノリン、テトラヒドロチオヘン-1-オ  
 ン (112°C)、1, 1, 3, 3-テトライソプロピル  
 ジシロキサン (>110°C)、N, N, N', N'-テト

ラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン  
( $>110^{\circ}\text{C}$ )、プロピレンカーボネート( $123^{\circ}\text{C}$ )、 $\alpha$ -テトラロン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、 $\beta$ -テトラロン  
( $>110^{\circ}\text{C}$ )、(3-チオシアネートプロピル)トリ  
エトキシシラン( $125^{\circ}\text{C}$ )、チオジエチレングリコー  
ル( $160^{\circ}\text{C}$ )、チオヘン-3-アセトニトリル( $119^{\circ}\text{C}$ )、チオヘン-2-カルボニルクロライド( $>110^{\circ}\text{C}$ )、トルエン-4-スルホニルイソシアネート( $145^{\circ}\text{C}$ )、チオヘン-2, 4-ジイソシアネート( $132^{\circ}\text{C}$ )、トルエン-2, 6-ジイソシアネート( $>110^{\circ}\text{C}$ )、バラートリルアセトニトリル、トリブチルホス  
フェート( $145^{\circ}\text{C}$ )、トリブチルホスフィン( $117^{\circ}\text{C}$ )、トリブチリン( $180^{\circ}\text{C}$ )、1, 2, 4-トリクロ  
ロベンゼン( $110^{\circ}\text{C}$ )、2, 2, 2-トリクロロエチ  
レンクロロホメイト( $>110^{\circ}\text{C}$ )、2, 2, 2-トリ  
クロロエチレンラウリレート( $>110^{\circ}\text{C}$ )、2, 4, 6-トリクロロピリミジン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリクロロトルエン( $109^{\circ}\text{C}$ )、トリクレジ  
ルホスフェイト( $250^{\circ}\text{C}$ )、トリエチレントリアミン  
( $129^{\circ}\text{C}$ )、トリエチルメタントリカーボキシレート 20  
( $>110^{\circ}\text{C}$ )、トリエチルホスホノアセテート( $105^{\circ}\text{C}$ )、トリイソブチルホスフェート( $150^{\circ}\text{C}$ )、トリイソブチルシラン( $109^{\circ}\text{C}$ )、トリイソプロピルホ  
スフィン( $>105^{\circ}\text{C}$ )、1, 2, 4-トリメトキシベ  
ンゼン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、3-(トリメトキシシリル)プ  
ロピルメタクリレート( $>100^{\circ}\text{C}$ )、2, 4, 6-トリ  
メチルアセトフェノン( $105^{\circ}\text{C}$ )、トリオクチルアミ  
ン( $163^{\circ}\text{C}$ )、トリオクチルホスフィン( $147^{\circ}\text{C}$ )、トリフェニルホスフェイト( $210^{\circ}\text{C}$ )、トリス

(2-アミノエチル)アミン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、トリス  
(2-エチルヘキシル)アミン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、トリス  
(2-エチルヘキシル)トリメリテート( $>110^{\circ}\text{C}$ )、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]ア  
ミン( $162^{\circ}\text{C}$ )、トリス(N, N-テトラメチレン)  
ホスホン酸トリアミド、トリス(トリメチルシリル)ホ  
スフェイト( $>110^{\circ}\text{C}$ )、ベンジルポリエチレングル  
コールテトラオクチルフェニルエーテル( $260^{\circ}\text{C}$ )、ポリオキシシレンソルビタンモノオレート( $>150^{\circ}\text{C}$ )、ビニルベンジルクロライド( $100^{\circ}\text{C}$ )、1-  
ビニルイミダゾール、ビニルラウレート( $136^{\circ}\text{C}$ )が  
ある。また、固体有機物の副組成物としては、エチレン  
カーボネート( $143^{\circ}\text{C}$ )、アセナフタレン( $125^{\circ}\text{C}$ )、アセナフタレンキノン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アセナフ  
タノン( $168^{\circ}\text{C}$ )、4-アセトキシ-2-アゼチジオ  
ン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、4-アセチル-ピフェニル( $>110^{\circ}\text{C}$ )、1-アセチルイミダゾール( $>110^{\circ}\text{C}$ )、3-  
アセチルチオフエン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アクリジン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アクリドン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アデニン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アラトイン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アミノアセト  
アニリド( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アミドアセトフェノン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アミノベンゾフェノン( $>110^{\circ}\text{C}$ )、アミ  
ノベンゾチアゾール( $>110^{\circ}\text{C}$ )、3-アミノ-2-  
シクロヘキセン-1-オン( $>110^{\circ}\text{C}$ )等があげられ  
る。これらのうちの一部の非水溶媒または副組成物に関  
する理論化学計算から得られた双極子モーメントの値を  
表1に示す。  
【0015】  
【表1】

表 1

化 合 物 名	双極子モーメント(デバイ)
プロモバタロール	0.71
O-アニシジン	0.90
プロモナフタレン	1.13
ベンゾチアゾール	1.25
ブチルベンゾエート	2.06
ターシャリーブチル-2,4-ジ プロモブチレート	2.63
4-アセチルモルホリン	2.81
2-トリフロロメチル-1,3- ジオキソラン-2-オン	3.78
2-ブロモ-1,3-ジオキソラ ン-2-オン	3.88
2-クロロ-1,3-ジオキソラ ン-2-オン	4.05
2-ブロモ-γ-ブチロラクトン	4.16
2-フロロ-1,3-ジオキソラ ン-2-オン	4.26
6-カプロラクトン	4.60
エチレンカーボネート	4.62
プロピレンカーボネート	4.81
1,4-ブタンサルトン	5.10
N-アセチルカプロラクタム	5.84
2-アセチルブチロラクトン	5.99

【0016】2-トリフロロメチル-1,3-ジオキソ  
ラン-2-オン、2-ブロモ-1,3-ジオキソラン-  
2-オン、2-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、  
2-ブロモ-γ-ブチロラクトン、2-フロロ-1,3-  
ジオキソラン-2-オン、6-カプロラクトン、エチ  
レンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,4-  
ブタンサルトン、N-アセチルカプロラクタム、2-ア  
セチルブチロラクトン等は高配位性非水溶媒あるいは副  
組成物になり得て、高導伝率に寄与し得る化合物であ  
る。

【0017】また、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ がある。

【0018】本発明における有機電解液は、上記不燃性  
または難燃性非水溶媒の1種または2～5種の混合物を  
非水溶媒とし、上記固体副組成物の1～3種を有機電解  
液組成にして10から50重量パーセント添加した溶液  
に、上記リチウム塩を所定量(1から2モル/リッター)  
溶解してなる溶液である。

【0019】この有機電解液を用いたリチウム2次電池  
としては、電極とセパレータを捲回して電池容器に収  
納した図3に示す円筒型、或いは、電極板でセパレータ  
を挟み電池容器に収納した図4に示すコイン型、或い  
は、図5に示す電極及びセパレーター群を図6に示す角  
型金属製容器に収納した角型等が作製可能である。

【0020】更に、これらのリチウム2次電池を用いた  
電源装置は、図7に示す様な電池を連結した組電池パッ  
ケージと、図8に示す様な、これらの電池の充放電動作  
を安全に制御するICを含む電子部品を搭載した制御回  
路からなる。特徴として、これらの組電池パッケージと  
制御回路はコネクター接続方式になっている。この様に  
電池パッケージを独立させることにより、電池パッケー  
ジを窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、  
キセノン、二酸化炭素等の不活性ガス、不燃性非水溶  
媒、液状またはゲル状または固体状の高分子で満たし且  
つ密封することができ、更に、安全な構造とすることが  
できる。

【0021】また、家庭用電源装置の設置方法として  
は、図9に示す様な厚さ30ミリ以上のコンクリート製  
または厚さ10ミリ以上のステンレス製の容器に電源装  
置を収納し地下1メートル以内に埋設することにより、  
事故発生時に被害を最小限に抑ええる。

【0022】以下、本発明の具体的な実施例について図  
面を参照して詳細に説明する。

【0023】(実施例1) 本発明の効果を実証するため  
図3に横断面図を示す円筒型リチウム2次電池を以下の  
手順で作製した。正極活物質には市販の $\text{LiPF}_6$ 粉末  
(日本化学製、セルシード)を90重量パーセント、導電  
剤として市販の黒鉛(日本黒鉛製、JSP)を6重量パ

ーセント、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4重量パーセントを適当量の溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）を加えて十分混練してペーストにした。このペーストを集電体基体である厚み15 $\mu$ mのアルミニウムの両面に塗布し、100℃で6時間乾燥後、120℃で熱プレスして正極1を得た。また、日本黒鉛製の黒鉛JSPに銀を10重量パーセント担持させた粉末を90重量パーセント、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量パーセント加え、適当量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて十分混練してペーストにし、このペーストを集電体基体である厚み20 $\mu$ mの電解銅箔の両面に塗布し、100℃で48時間乾燥後、120℃で熱プレスして負極2を得た。尚、正極1及び負極2には集電するため、それぞれアルミニウム製の正極リード端子3と、ニッケル製の負極リード端子4とを接続してある。この様にして作製した正極1及び負極2を、これらの間にポリプロピレン製のマイクロポラスフィルムからなるセパレータ5を介在させながら互いに積層し、多数回巻回して、渦巻型の電極体を作った。

【0024】この電極体を、ニッケル・メッキを施した鉄製の電池容器6に収納し、負極リード端子4を、電池容器6の内底部にスポット溶接により接続し、正極リード端子3を電池封口板7と同様にして接続した。

【0025】非水溶媒として2-アセチルプロクロクトンを用い、固体有機物の副組成物としてエチレンカーボネートを40重量パーセント加えた溶液にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リッター溶解し、有機電解液とした。

【0026】この有機電解液を電極を収納した電池容器6に注液し、該電池容器6と電池封口板7とをポリプロピレン製バッキン8を介して嵌合してかしめ、密封することで、円筒型非水有機電解液2次電池を10個作製した。この電池の充電容量は1400mAh/gであった。

【0027】（実施例2～3）有機電解液の非水溶媒を2-プロモ-アセチルプロクロクトンとした実施例2、1,4-ブタンサルトンとした実施例3をそれぞれ10個作製した。実施例2の充電容量は1400mAh/g、実施例3の充電容量は1380mAh/gであった。

【0028】（比較例1）有機電解液の非水溶媒をジメトキシカーボネートとした比較例1を10個作製した。この電池の充電容量は320mAh/gであった。これらの電池の安全性を試験するため電池単体での加速試験を実施した。試験は単電池を印加電圧12V-2C（2800mA）で過充電し、60℃にて10日放置した後、室温にて2Cで放電してその変化を調べた。この結果を表2に纏める。

【0029】

【表2】

観察項目	発火	発熱	2V以上の電圧上昇または変動
実施例1	無し	3個	1個
実施例2	無し	2個	2個
実施例3	無し	4個	1個
比較例1	1個	10個	10個

【0030】実施例電池に於いても発熱や電圧の急変が起こるものの、試験した10個のすべてに於いて発火は起こらず、有機電解液を難燃化したことによる安全性の向上が認められた。

【0031】（実施例4）電極及び電解液を実施例1と同一とし、図4の構造のボタン型電池を作製した。

【0032】（実施例5）電極及び電解液を実施例4と同一とし、図6の構造の角型電池を作製した。

【0033】（実施例6）10個のリチウム2次電池の単電池を並列に接続し、図8に示す樹脂製の組電池パッケージに挿入し、不活性ガスとしてアルゴンを高圧ガスチャンパー中で導入し、導入口を樹脂で封止した。また、安全制御基板と組電池パッケージとの接続部分をコンセントで行った。安全制御基板を取り外し、組電池パッケージのみを100℃にて10日放置したが、発火等の異常はなかった。また、常温に戻した後充電・放電試験をしたが正常に動作した。

【0034】（実施例7）10個のリチウム2次電池の単電池を並列に接続した組電池パッケージを、図9に示す厚み3cmのコンクリート製容器に格納し、地下3mに埋設して20日放置した。その後取り出して安全制御基板を取付けた後、充電・放電試験をしたが正常に動作した。

【0035】（実施例8）10個のリチウム2次電池の単電池を並列に接続した後、厚さ100 $\mu$ mのポリイミドフィルムで巻き付けて包、更に、周囲を金属バンドで固定した形の組電池パッケージを作製した。

【0036】

【発明の効果】以上、本発明の有機電解液を用いることにより電池の安全信頼性を大幅に向上でき安全なリチウム2次電池が提供できる。更に、安全性の向上した単電池を用いて、安全機構及び安全制御回路をもつ電源装置とすること、また、この組電池パッケージを更に不活性な構造にすることで二重三重に安全構造を配したリチウム2次電池電源装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる有機非水溶媒の誘電率と理論化学計算から得られた双極子モーメントとの関係を示す説明図である。

【図2】本発明に係わる有機固体の副組成物の伝導率に対する効果を示す説明図である。

50 【図3】本発明の一実施例である円筒型リチウム2次電

池の縦断面図である。

【図４】本発明の一実施例であるコイン型リチウム２次電池の縦断面図である。

【図5】本発明の一実施例である角型リチウム2次電池の電極及びセパレーター群を示す説明図である。

【図6】本発明の一実施例である角型リチウム2次電池の外観図である。

【図 7】本発明の組電池のパッケージを示す外觀図である。

【図8】本発明の制御ユニットの外観を示す図である。 10

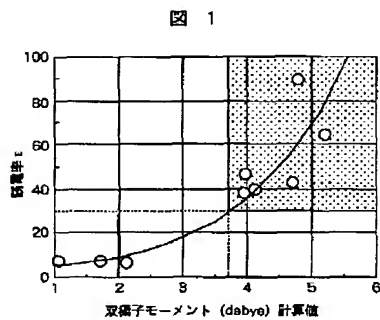
【図 9】本発明の電源装置を埋設するための収納構造の\*

\* 一例を示す外観図である。

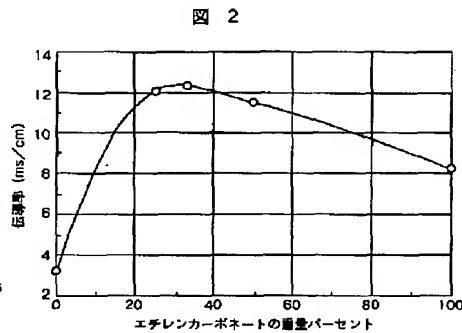
【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…正極リード端子、4…負極リード端子、5…セパレーター、6…電池容器、7…電池封口板、8…バッキン、9、10…絶縁板、11…単電池、12…単電池の接続配線、13…コネクタ、14…組電池収納パッケージ、15…コネクタソケット、16…制御基板回路、17…制御IC1、18…制御IC2、19…制御IC3、20…コンバーター、21…組電池パッケージ、22…制御ユニット、23…電源装置収納容器（蓋）、24…電源装置収納容器（側）。

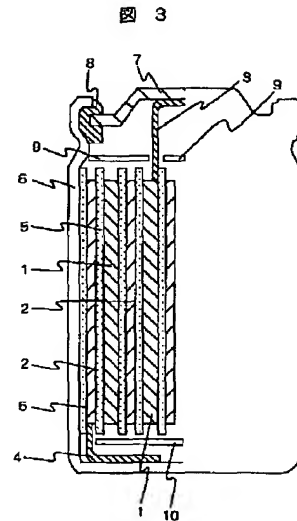
【圖 1】



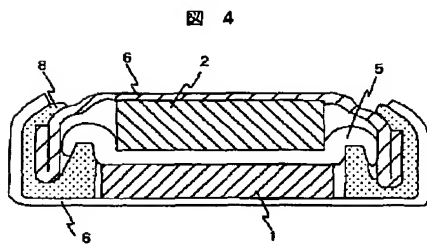
【圖 2】



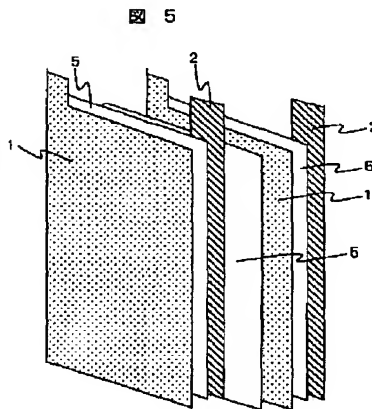
【図 3】



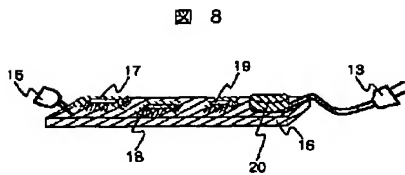
【圖4】



【図5】

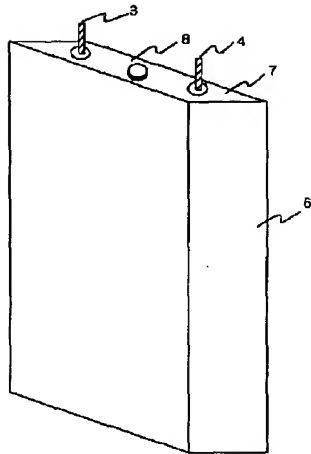


【圖8】



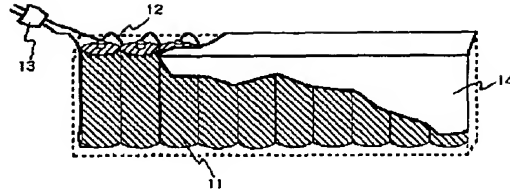
【図6】

図 6



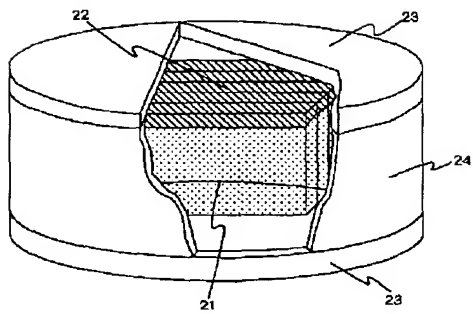
【図7】

図 7



【図9】

図 9



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成13年3月16日(2001.3.16)

【公開番号】特開平10-55822  
 【公開日】平成10年2月24日(1998.2.24)  
 【年通号数】公開特許公報10-559  
 【出願番号】特願平8-209571  
 【国際特許分類第7版】  
 H01M 10/40

2/10  
 【F I】  
 H01M 10/40 A  
 Z  
 2/10 E

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年9月30日(1999.9.30)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを吸蔵放出可能な負極、リチウムを吸蔵放出可能な正極、及びリチウム塩と非水溶媒とを含む有機電解液を有するリチウム2次電池において、前記非水溶媒が引火点を持たず、あるいは引火点及び沸点が100℃以上の液体の中から選ばれる単一液体、または2～5種類の混合液組成物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項2】リチウムを吸蔵放出可能な負極、リチウムを吸蔵放出可能な正極、及びリチウム塩と非水溶媒とを含む有機電解液を有するリチウム2次電池において、前記非水溶媒の少なくとも1つが3.5デバイ以上の理論化学計算から得られる双極子モーメントを有することを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項3】請求項1において、有機電解液を構成するリチウム塩が引火点がなく且つ熱分解温度が100℃以上のリチウム化合物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項4】請求項1記載のリチウム2次電池が複数個あり、該電池を直列または並列に接続した組電池及び充放電条件を制御するICを含む制御回路を有することを特徴とする電源装置。

【請求項5】請求項4記載の電源装置において、前記組電池の内部が窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素から選ばれた1つ若しくは

は複数の不活性ガス、或いは、不燃性の非水溶媒、或いは、液状またはゲル状または固形状の高分子で満たされ、且つ、密閉されていることを特徴とする電源装置。

【請求項6】請求項4又は5記載の電源装置において、制御回路と組電池とが取り外し可能なコネクタにより接続されていることを特徴とする電源装置。

【請求項7】請求項4～6のいずれかに記載の電源装置が地下3m以内の埋設に耐える強度のコンクリート製容器、若しくは、ステンレス製容器に収納されていることを特徴とする電源装置。

【請求項8】請求項4～6のいずれかに記載の電源装置のパッケージが厚み50μm以上のポリイミドフィルムまたは樹脂硬化物で密閉被覆されたことを特徴とする電源装置。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材またはリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素材料から成る負極、リチウムの遷移金属複酸化物から成る正極、セパレータ及び、リチウム塩と非水溶媒とから成る有機電解液により構成されるリチウム2次電池において、前記非水溶媒が引火点を持たず、あるいは引火点及び沸点が100℃以上の液体の中から選ばれる単一液体、または2～5種類の混合液組成物であることを特徴とするリチウム2次電池にある。本発明の目的は以下に示す手段で解決できる。まず、リチウム2次電池の構成材料を不燃化、若しくは、難燃化する必要がある。特に、有機電解

液を構成する有機非水溶媒及びリチウム塩の不燃化・難燃化が必須であり、電池内部に短絡等の異常が起きた場合には温度が100℃程度に上昇するので、有機非水溶媒としては引火点が100℃以上、及び沸点がある必要があり、リチウム塩に関してもその分解温度が100℃以上であることが必要である。更に、電池使用時に必要な大電流放電特性を得るために、有機電解液には可能な限り高い導電率が要求される。高い導電率を得るためには、リチウム塩の溶解性及び塩の解離性が高いことが必要である。この特性は、塩と非水溶媒との組み合わせに

も依存するが、一般には誘電率の高い非水溶媒は塩の溶解性や解離性が高い傾向がある。この誘電率は理論化学計算（半経験的分子軌道法，プログラムMOPAC）から求まる双極子モーメントの値と図1に示す指数関数的な相関関係がある。更に、塩の解離は誘電率が20以上になると飛躍的に増大するので（DENKI KAGAKU, 48巻, 530頁（1980））、誘電率を30以上にとれば十分であり、双極子モーメントとしては3.5 デバイ以上が必要となる。